

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2005年10月27日(27.10.2005)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2005/100486 A1

(51) 国际分类号⁷: C09C 3/06, 1/00

(21) 国际申请号: PCT/CN2005/000520

(22) 国际申请日: 2005年4月18日(18.04.2005)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200410013060.3 2004年4月19日(19.04.2004) CN

(71)(72) 发明人/申请人: 付建生(FU, Jiansheng) [CN/CN];
中国湖北省武汉市洪山区湖北工业大学化工系,
Hubei 430068 (CN)。彭义霆(PENG, Yiting) [CN/
CN]; 中国湖北省武汉市武昌区珞狮路34-35号, Hubei
430068 (CN)。田晓辉(TIAN, Xiaohui) [CN/CN]; 中国
湖北省武汉市洪山区狮子山街李家墩一村50-17号,
Hubei 430068 (CN)。

(74) 代理人: 武汉开元专利代理有限公司(WUHAN
KAIYUAN PATENT AGENT LTD.) 中国湖北省武
汉市解放大道1757号附1号, Hubei 430016 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):
ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: PIGMENT HAVING ANGLE DEPENDENCE OF THE INTERFERENCE COLORS AND ITS
PRODUCTION PROCESS

(54) 发明名称: 随角异色颜料及其生产方法

(57) Abstract: The invention disclosed a pigment having angle dependence of the interference colors and its production process, in which mica is used as the substrate and the first metal oxide coating with high refractive index has the optical thickness of silver to golden interference color. And the second metal oxide coating with low refractive index has the optical thickness of the second circle green to the fourth circle interference color. The third coating is a highly refractive metal oxide. The lowly refractive metal oxide is SiO_2 and the highly refractive metal oxide is TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 or their mixtures as well as complexes. The mica substrate is wet-milled mica powders with a thickness of 0.1-0.9 micrometers and a diameter of 5-250 micrometers. The process involves wet chemical hydrolysis steps to alternately deposit the coatings and modulating the optical thickness of each coatings, to produce the pigment having angle dependence of the interference colors, which has various hues and ranges of angle dependence of the interference colors as well as higher brightness and vivid colors.

(57) 摘要

本发明公开一种随角异色颜料及其生产方法, 是以云母为基片, 在其表面包覆的第一层高折射率金属氧化物的厚度是干涉银白~金黄光学厚度。第二层低折射率金属氧化物的厚度是从第二圈绿色~第四圈干涉色的光学厚度。第三层是高折射率金属氧化物。低折射率金属氧化物是 SiO_2 。高折射率金属氧化物为: TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及其它们的混合物或复合物。云母基片是厚度为 0.1~0.9 微米和粒径为 5~250 微米的湿磨云母粉, 采用湿化学水解方法交替包覆, 通过调节各层不同的光学厚度, 可以得到不同色调、不同随角异色范围和各颜色区间具有较强亮度及颜色鲜艳的随角异色颜料。

随角异色颜料及其生产方法

技术领域

本发明涉及一种随角异色颜料及其生产方法,是用多种化工原料和天然矿产品来制备具有珠光光泽,同时又具有随着观察角度的不同而呈现出不同干涉色的颜料。

背景技术

由于人类对美丽的向往,在不同的历史时期开发出不同的色彩缤纷的颜料和染料来美化生活。光泽颜料源于珍珠而开发出珠光颜料,早期的珠光颜料是从天然鱼鳞上获得的鸟嘌呤,由于量少价格昂贵,人们开始研究合成珠光颜料。珠光颜料分为两大类,合成片状的无机化合物和包覆天然云母粉的珠光颜料,前者是氯化铋和碱式碳酸铅,后者是以天然白云母和合成云母为基片,在它的表面通过气相法、等离子飞溅或湿化学方法包覆金属氧化物和非金属氧化物形成的多层结构珠光颜料。产生珠光效果的原因是由于一部分入射光被反射,一部分入射光被折射,一部分入射光被吸收,由于光的干涉形成各种不同的干涉色,由于一部分入射光被多次折射和反射,使光泽具有深度,从而形成珠光光泽。

由于云母系列珠光颜料的云母粒径不同,反射的光线具有不同的光泽,如小粒径的珠光颜料产生丝绢般的光泽,而大粒径的珠光颜料具有闪烁的光泽。

由于所包覆的金属氧化物的厚度不同,而具有银白、黄、橙、红、紫、蓝、绿等不同的干涉色,这些干涉色都是单色。

晶体片的人工合成的碱式碳酸铅由于是铅化合物,它的使用范围受到限制,在很多场合都不能应用,使用量比较小。

晶体片的人工合成的氯化铋由于它的耐候性和比重太大,它的使用范围也受到限制。

云母系列珠光颜料由于是在云母片表面包覆二氧化钛和/或三氧化二铁等高折射率金属氧化物,因而具有优异的耐候性和耐化学性,并由于它可能通过分级而得不同粒径的颜料,而有广泛的用途,因此它被广泛地用于汽车涂料、油漆、涂料、化妆品、特种包装纸和装饰纸、塑料、塑料色母粒、人造革、各种油墨等。但此类颜料的干涉色只能是单色,不具有随角异色的效果。若是再进行染色也只有双色效果,并且在某些领域因为这样和那样的原因不能应用。

目前能生产随角异色颜料的只有:德国 Warck、BSF、Merck、美国 Flex 公司能生产,下面就它们在这方面的专利的优缺点进行描述。

1、美国 Flex 公司是以不透明金属箔或金属氧化物为基片,采用真空

镀膜的方法，在金属箔的一面，或二面包覆金属氧化物，此金属氧化物是低折射率和高折射率的材料交替包覆，通过控制其光学包覆厚度得到不同颜色变化和变色范围，此基片的形式或是在一定目数的网上，或是在可溶解的膜上，再剥离脱落下来，此工艺存在设备要求精度高，工艺控制要求高，化学品纯度高，产量很小，因而生产成本低，并且不好控制它的颜色及变化范围。因价格特别昂贵，从而限制了它的大量应用。

2、德国 BSF 公司的随角异色颜料是以铝粉或人工合成的氧化铁片（制备该氧化铁片是采用高温高压法）为基片，采用 VCD 法（即气相沉积法）在基片的表面交替包覆低折射率和高折射率金属氧化物，此金属氧化物是通过用惰性气体将有机金属化合物带进沸腾床，有机金属化合物吸附在基片上，并在一定的温度下分解为金属氧化物而沉积在基片上，在基片表面形成所需要厚度的包覆层。此工艺存在基片在反应釜内有效分散的问题，计量控制加入困难，由于采用有机金属化合物，因此也存在环保问题，由于工艺复杂，设备要求高，基片制备成本高，工艺控制精度高，原材料价格高，因此产品也同样存在价格高而限制广泛使用的问题。

3、德国 Merck 公司的随角异色颜料是以人工合成的二氧化硅为基片（此基片是通过涂覆一定浓度的水玻璃于一个特制设备上，并通过干燥、剥离而制备的），通过湿化学工艺，水解可溶无机金属化合物和可溶非金属化合物，生成水合金属氧化物，沉积于基片上，并且是交替在基片上包覆低折射率的金属氧化物和高折射率的金属氧化物，此工艺由于是湿化学方法，所以易于操作和控制所需包覆层的光学厚度，工艺简单，易于大规模生产，也可以只在二氧化硅基片表面包覆一层高折射率的金属氧化物而获得随角异色效果，但由于基片的厚度小于一微米，一般是在 200~500nm 范围，这就给制备基片带来了很大困难，制备基片的成本很高，产量低，设备要求精度很高，因为是涂覆、干燥、剥离过程，这样设备磨损大，工艺比较复杂，从而使基片的制造成本高，也就使颜料的成本高，价格高，而限制了广泛使用。

4、德国 Warck 公司的随角异色颜料是采用液晶技术制备的，颜料是有机硅液晶片。它是首先聚合成一定厚度的液晶薄膜片，然后粉碎、过筛成为颜料。此颜料由于是液晶片，所以它有使用寿命和某此领域使用存在困难的问题，并且由于是液晶片所以价格也是十分昂贵的，从而限制了它的广泛使用。

美国专利 **US 6,656,259** 在 EP 0 608 388 中描述了以片状二氧化硅为基片，在其上面包覆一层或多层透明或半透明的金属氧化物的随角异色

颜料及其制备方法。

美国专利 **US 6,692,561** 是以云母为基片的关于基于多层包覆基片的强色彩干涉色颜料。自称具有角度决定颜色变化、在干涉色之间的闪光颜料。该颜料在云母基片上包覆的第一层是低折射率金属氧化物，没有给出厚度的最佳值及其技术意义。因此，可以认为该发明没有解决实质问题。从其测试的数据分析，该发明测试是采用一个固定的角度。可见它的颜色变化范围是很小的，仍属于普通珠光颜料范畴，没有解决随角异色的问题。因为，随角异色颜料必须用多角度分光光度仪测量，最少要测量 5 个角度。

发明内容

本发明的目的是提供一种以云母为基片的随角异色颜料及其制备方法，解决以云母为基片时，如何设计多层包覆的主要包层顺序、厚度，才能实现随角异色的效果，并具有较好的光泽和亮度问题。

本发明的技术方案：本发明的随角异色颜料，包括在基片上交替包覆折射率不同的金属氧化物及外保护层，以天然云母为基片，在云母基片的表面包覆的第一层是铺平云母表面阶梯状不平的高折射率的金属氧化物，第二层是低折射率金属氧化物，第三层是高折射率金属氧化物。

所述的随角异色颜料，在云母基片表面包覆的第二层低折射率金属氧化物的厚度是大于等于第二圈干涉色的光学厚度。

所述的随角异色颜料，在云母基片的表面包覆的第一层高折射率金属氧化物的厚度是干涉银白~金黄光学厚度。

所述的随角异色颜料，第二层低折射率金属氧化物的厚度是从第二圈绿色~第四圈干涉色的光学厚度。

所述的第二层低折射率金属氧化物是 SiO_2 。

所述的高折射率金属氧化物为： TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及其它们的混合物或复合物。

制作所述的随角异色颜料的制备方法：将一定规格要求的湿磨云母粉投入到一定量的去离子水中，搅拌分散成悬浮液；将此悬浮液升温至 $60\sim 90^\circ\text{C}$ ，用稀盐酸或氢氧化钠将此悬浮液的 pH 调到 $2\sim 9$ ；计量加入一定量的高折射率的可溶性的无机盐溶液，同时加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持 pH 恒定，在云母表面沉积成所需厚度的高折射率的水合金属氧化物，然后恒温搅拌 30 分钟陈化；再用氢氧化钠溶液将此悬浮液的 pH 值调到 $6\sim 14$ ，再计量加入一定量的低折射率的可溶性的无机金属盐溶液，同时用稀盐酸来维持此悬浮液的恒定，达到低折射率的金属氧化物包层厚度，然后恒温搅拌 30 分钟陈化；用稀盐酸或氢氧化钠，

将此悬浮液的 pH 值调到 2~9，再计量加入高折射率的无机金属盐溶液，同时加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持 pH 恒定，达到某一所需要色调和变色范围，然后恒温搅拌 30 分钟陈化；过滤、洗涤、干燥、煅烧，过筛、干燥。

所述的随角异色颜料的生产方法，其高折射率的可溶性的无机盐溶液为氯化物，如 TiCl_4 、 TiOCl_2 、 SnCl_4 、 SnCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 ZrOCl_2 、 CrCl_3 。

所述的随角异色颜料的生产方法，所述的低折射率的可溶性的无机金属盐溶液为水玻璃类化合物。

所述的随角异色颜料的生产方法，以上述为基础可以进一步包覆无机或有机有色颜料，或外保护层。

本发明的优点：1. 本发明的颜料由于是采用云母为基片，取材方便、便宜，比起不透明金属箔或金属氧化物、合成二氧化硅、有机硅液晶片为基片，价格低很多。大大降低了颜料价格，拓宽了其应用领域。

2. 与美国专利 **US 6,656,259** 以云母为基片的珠光颜料相比，本发明的颜料在云母基片上包覆的第一层是高折射率金属氧化物，其厚度易达到所要求，并给出了最佳厚度为干涉银白~金黄光学厚度，该厚度对于保证颜料色泽鲜艳起决定性作用。

3. 与美国专利 **US 6,656,259** 以云母为基片的珠光颜料相比，本发明的颜料在云母基片上包覆的第二层是低折射率金属氧化物，其厚度大于等于第二圈干涉色的光学厚度。特别是从第二圈绿色~第四圈干涉色的光学厚度是产生多种干涉色的技术关键。实验证明，在厚度小于第二圈绿色干涉色的光学厚度时无法产生随角异色。本发明解决了以云母为基片的颜料的随角异色难题。

4. 本发明的方法能够实现包覆厚度的要求，云母基片表面交替包覆高折射率层和低折射率层，这种交替包覆可以是多次，也可以是一次，因而很灵活，可以制备出多种色调和不同的变色区间，此变色区间可以是双色、三色或更多的颜色的变化，它几乎涵盖了所有的颜色区间。

5. 由于采用了湿化学水解包覆工艺，可以实现大规模工业生产，由于采用了可溶的无机金属化合物，而几乎没有环保问题，处理简单，由于采用湿化学水解工艺，水解包覆过程易于控制所包覆的光学厚度，即通过颜料的色相变化来控制生产，易于操作，易于控制产品质量，产品质量稳定，由于本发明的基片是云母（可以是合成云母），资源丰富，并且是云母碎，价格低廉，无毒，加工容易，制备成本很低，从而大大降低了颜料成本，可广泛用于油漆、油墨、塑料、化妆品配方、陶瓷材料、

造纸、玻璃和各种安全应用，印刷油墨和表面涂布，也可用于油漆多次喷涂和可用于水性系统和溶剂系统。

具体实施方式

本发明的随角异色颜料是在厚度为 0.1~0.9 微米和粒径为 5~250 微米的湿磨天然云母表面，采用湿化学水解方法，交替包覆高折射率金属氧化物和低折射率金属氧化物，通过调节各层不同的光学厚度，可以得到不同色调、不同随角异色范围和各颜色区间具有较强亮度及颜色鲜艳的随角异色颜料。

由于天然云母是层状结构，它可以几乎无限的剥开成薄片，直到最后成为单晶片，云母加工要想达到单晶片是非常困难的，是不可能的，通常湿磨云母粉的厚度为 0.1~0.9 微米，这样在加工过程中难免会出现云母颗粒表面不平整，这对普通珠光颜料的制备是可行的，对制备随角异色颜料就存在一定的问题，也是必须解决的问题，因此，必须在包覆结构上加以弥补和改进。

本发明是在云母粉的表面先包覆一定厚度的高折射率的金属氧化物，铺平云母表面的“阶梯”状的不平，并取得一致性光学性质，然后再直接包覆水合二氧化硅至所需厚度，再包覆其它的高折射率的金属氧化物，从而获得随角异色效果。

本发明的颜料若需要用于某此特殊场合时，可再进行后处理或后包覆，以满足使用的需要。

本发明的基本工艺是：1. 将一定规格要求的湿磨白云母粉投入到一定量的去离子水中，搅拌分散成悬浮液；将此悬浮液升温至 60~90 度，最好是 75~80 度，用稀盐酸将此悬浮液的 pH 调到一定的范围（如，包覆 TiO_2 时，pH 2.2）；计量加入一定量的高折射率的可溶性的无机盐溶液，同时加入一定浓度的氢氧化钠溶液来维持 pH 恒定，在云母表面沉积成所需厚度的高折射率的水合金属氧化物，达到干涉银白~金黄光学厚度，然后恒温搅拌 30 分钟；

2. 再用氢氧化钠溶液将此悬浮液的 pH 值调到 6~12，最好是 6.5~9.5，再计量加入一定量的低折射率的可溶性的无机金属盐溶液，同时用稀盐酸来维持此悬浮液的恒定，第二层低折射率金属氧化物厚度大于等于第二圈干涉色的光学厚度，特别是从第二圈绿色后，恒温搅拌 30 分钟；一般从第二圈绿色后即可以产生多种颜色，从第二圈绿色~第四圈干涉色的光学厚度是最佳范围，大于第四圈干涉色的光学厚度也可以达到随角异色，但增加成本；

3. 用稀盐酸将此悬浮液的 pH 值调到 2~5（视高折射率的金属氧化

物水解所需 pH 值定, 如, 包覆 Fe_2O_3 时, pH 3.5), 计量加入高折射率的无机金属盐溶液, 达到某一所需要色调和变色范围; 然后恒温搅拌 30 分钟; 过滤、洗涤、干燥、煅烧, 过筛、干燥。

煅烧温度与包覆层材料有关, 一般地煅烧温度在 $250\sim 1000^\circ\text{C}$, 最好是在 $350\sim 900^\circ\text{C}$ 。在颜料包覆时也可以是包完一层就进行分离干燥、煅烧, 再重新分散包覆下一层。

若需要的话, 所完成的颜料可进行后处理或后包覆, 为了它对热、光、气候或化学稳定性, 或为了使颜料与某些材料能有效的结合, 或有效地分散。

本发明的颜料由于是采用云母为基片, 并在云母片表面交替包覆高折射率层和低折射率层, 这种交替包覆可以是多次, 也可以是一次, 因而很灵活, 可以制备出多种色调和不同的变色区间, 此变色区间可以是双色、三色或更多的颜色的变化, 它几乎涵盖了所有的颜色区间。本发明的颜料适用于化妆品、轿车油漆、涂料、油墨、装饰材料、塑料、橡胶、装饰包装纸、玻璃、陶瓷及凡使用珠光颜料的地方均可应用, 由于价格低, 可以广泛使用。

如果进一步包覆无机或有机有色颜料的话, 如有色的金属氧化物, 如, 针铁矿、磁铁矿、赤铁矿、氧化铬、低氧化钛和铬/铁混合氧化物、或有色的颜料, 如, 柏林蓝、普鲁士蓝、钒酸铋、氢氧化铬、铝酸钴、群青、Tenard's Blue、硫化镉或硒化合物、铬酸盐颜料或碳黑、以及有机有色颜料, 如, 靛青、thioindigo 及它的衍生物、含氮颜料、酞菁颜料、苯并咪唑、蒽醌、阴丹士林染料、二羟基喹啉并吡啶、金属硫化物、含水金属硫化物、洋红被用金属氧化物外层或 BiOCl 上, 颜料粉末的颜色能显著变化, 产生有趣的颜色效果。

本发明的颜料能方便地与有机染料、无机颜料和其它无机的单或多层颜料相混合, 如传统的基于页硅酸盐、玻璃、二氧化硅或金属基片的珠光颜料、液晶膜 (LCPs), 也能混合使用。也能与传统的胶粘剂和填料以任何比例混合。

本发明所指的高折射率金属氧化物为: TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及其它们的混合物或复合物。

本发明所指的低折射率金属氧化物为: SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 B_2O_3 及其它们的混合物或复合物。

本发明所指的水溶性可水解生成高折射率金属氧化物的无机盐为氯化物, 如, TiCl_4 、 TiOCl_2 、 SnCl_4 、 SnCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 ZrOCl_2 、 CrCl_3 等。

本发明所指的水溶性可水解生成低折射率金属氧化物的无机盐为：水玻璃、硅酸钠、 AlCl_3 、 NaAlO_2 、硼砂等。

本发明可用作基片的片状材料可以是所有片状材料，包括天然和人工合成制备的片状材料，如，天然云母、合成云母、天然云母铁、片状 Fe_2O_3 、片状 Fe_2O_3 、石墨鳞片、云母系列的银白或金黄珠光颜料。主要是云母类材料，如，白云母、金云母、绢云母、黑云母、其中最主要是优质白云母。

本发明所使用的白云母粉是将天然白云母在氧化气氛中高温煅烧，再经湿法轮碾，化学处理，分级得到所需粒径和径厚比的云母粉来作为本发明颜料的基片。

本发明的基片也可以采用不经高温煅烧而直接湿法碾磨，化学处理，分级得到所需粒径和径厚比的云母粉来作为本发明颜料的基片。

本发明的颜料基本结构形式为对称的，如：

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{云母} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$;

$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$;

$\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$;

$\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{云母} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{TiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$;

$\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SnO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{TiO}_2 / \text{SnO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SnO}_2 / \text{TiO}_2$;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{云母} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$;

$\text{TiO}_2 / \text{CoO} / \text{SiO}_2 / \text{CoO} / \text{TiO}_2 / \text{云母} / \text{TiO}_2 / \text{CoO} / \text{SiO}_2 / \text{CoO} / \text{TiO}_2$;

$\text{CoO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{CoO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{云母} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CoO} / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CoO}$;

本发明不限于上述的结构形式，还有其它的组合形式也在本发明的范围。

本发明可以在上面的基本结构形式下再进行多次重复包覆，也就是高折射率的金属氧化物与低折射率金属氧化物在基片云母表面进行多次重复包覆，直到得到所需的色调和随角异色效果，如：

--- $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{云母} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 /$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ ---

--- $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 /$ 云母/ $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ ---

以上结构还可以多次重复包覆，这个结构形式也在本发明的范围内。

下面就本发明的颜料制备工艺进行举例。

例 1: 颜料的结构为:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3 /$ 云母 / $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$;

16 g 白云母粉，粒径为 10~60 微米，被悬浮于 500 毫升的去离子水中，并搅拌和加热到 75℃。

悬浮液的 pH 值被调为 3.5，用 18% 的盐酸。接着计量加入 300 毫升的 10% 的三氯化铁溶液，在此过程中 pH 值同时通过逐滴地加入 15% 氢氧化钠溶液保持，当加料完毕后，恒温继续搅拌 15 分钟。

用 32% 氢氧化钠溶液将悬浮液的 pH 调高到 9.5，此混合物再搅拌 15 分钟。

将 2 升硅酸钠溶液(7 克/升的 SiO_2)被逐滴计量加入，在此过程中逐滴加入 15% 的盐酸来恒定 pH=9.5。当加完后，此混合物再搅拌 30 分钟。

然后用 18% 的盐酸将悬浮液的 pH 调到 3.5，混合物搅拌 30 分钟，再加入 70 毫升的浓度为 120 克/升的三氯化铁溶液，被逐滴计量加入，在加入过程中，釜液的 pH 值通过加入浓度为 15% 的氢氧化钠来保持恒定。此混合物再搅拌 15 分钟。

产品被过滤，洗涤、干燥，在 500℃ 煅烧，然后过 100 目筛，干燥，再将此颜料与水性氧化淀粉和 PVA 制成的胶粘剂按一定比例混合，然后在有黑白底的刮样纸上刮样。

它示出色彩值是从紫红色----黄绿色的色彩流动，从垂直到水平视角观察。

本发明的核心是以天然云母为基片，在云母基片的表面包覆的第一层是高折射率的金属氧化物，第二层是低折射率金属氧化物，第三层是高折射率金属氧化物。特别是第一层高折射率金属氧化物厚度为干涉银白~金黄光学厚度，第二层低折射率金属氧化物的厚度是大于等于第二圈干涉色的光学厚度，无论采用那种原材料，再包多少层，其厚度如何变化，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种随角异色颜料, 包括在基片上交替包覆折射率不同的金属氧化物及外保护层, 其特征在于: 以天然云母为基片, 在云母基片的表面包覆的第一层是铺平云母表面阶梯状不平的高折射率的金属氧化物, 第二层是低折射率金属氧化物, 第三层是高折射率金属氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的随角异色颜料, 其特征在于: 在云母基片表面包覆的第二层低折射率金属氧化物的厚度是大于等于第二圈干涉色的光学厚度。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的随角异色颜料, 其特征在于: 在云母基片的表面包覆的第一层高折射率金属氧化物的厚度是干涉银白~金黄光学厚度。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的随角异色颜料, 其特征在于: 第二层低折射率金属氧化物的厚度是从第二圈绿色~第四圈干涉色的光学厚度。

5. 根据权利要求 1 所述的随角异色颜料, 其特征在于: 第二层低折射率金属氧化物是 SiO_2 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的随角异色颜料, 其特征在于: 所述的高折射率金属氧化物为: TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CoO 、 Co_2O_3 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及其它们的混合物或复合物。

7. 权利要求 1~6 任意组合的随角异色颜料的的生产方法, 其特征在于: 将一定规格要求的湿磨云母粉投入到一定量的去离子水中, 搅拌分散成悬浮液; 将此悬浮液升温至 $60\sim 90^\circ\text{C}$, 用稀盐酸或氢氧化钠将此悬浮液的 pH 调到 $2\sim 9$; 计量加入一定量的高折射率的可溶性的无机盐溶液, 同时加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持 pH 恒定, 在云母表面沉积成所需厚度的高折射率的水合金属氧化物, 然后恒温搅拌 30 分钟陈化; 再用氢氧化钠溶液将此悬浮液的 pH 值调到 $6\sim 14$, 再计量加入一定量的低折射率的可溶性的无机金属盐溶液, 同时用稀盐酸来维持此悬浮液的恒定, 达到低折射率的金属氧化物包层厚度, 然后恒温搅拌 30 分钟陈化; 用稀盐酸或氢氧化钠, 将此悬浮液的 pH 值调到 $2\sim 9$, 再计量加入高折射率的无机金属盐溶液, 同时加入一定浓度的氢氧化钠或盐酸溶液来维持 pH 恒定, 达到某一所需要色调和变色范围, 然后恒温搅拌 30 分钟陈化; 过滤、洗涤、干燥、煅烧, 过筛、干燥。

8. 根据权利要求 7 所述的随角异色颜料的的生产方法, 其特征在于: 所述的高折射率的可溶性的无机盐溶液为氯化物, 如 TiCl_4 、 TiOCl_2 、 SnCl_4 、 SnCl_2 、 FeCl_3 、 FeCl_2 、 CoCl_2 、 ZrOCl_2 、 CrCl_3 。

9. 根据权利要求 7 所述的随角异色颜料的生产方法，其特征在于：所述的低折射率的可溶性的无机金属盐溶液为水玻璃类化合物。

10. 根据权利要求 7~9 之一所述的随角异色颜料的生产方法，其特征在于：可以进一步包覆无机或有机有色颜料，或外保护层。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / CN2005 / 000520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: C09C3/06, 1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: C09C3/, C09C1/, C09D5/, C09D7/, C09D11/, C09D17/

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNKI, CA

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, WPI, EPODOC, PAJ: pigment, mica, shift+, interfer+, pear+, silic+, Si,ferr+. Fe, titan+, Ti

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1270615A(MERCK PATENT GMBH) 18.Oct. 2000, whole document	1-10
X	CN21384858 A(MERCK PATENT GMBH) 11.Dec. 2002, whole document	1-10
X	CN1229110 A(MERCK PATENT GMBH) 22.Sep. 1999, whole document	1-10
X	CN1205022 A(MERCK PATENT GMBH) 13.Jan. 1999, whole document	1-10
A	CN1225658 A(MERCK PATENT GMBH) 11.Aug. 1999, whole document	1-10
A	Journal of Southwest China Normal University, vol.27, No.3, Jun. 2002, P368-371 "Advance in the Research of Mica Pearlescent Pigment" by Wang Xianxiang et al	1-10
P, A	Journal of Hunan Institute of Engineering, Vol.14, No.2, June.2004, P70-73 "Study on Micaceous Iron Oxide Pearlescent Pigment" by Li Gongjun et al	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16.Jun.2005(16.06.2005)

Date of mailing of the international search report

30 JUN 2005 (30.06.2005)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

WANG, Qibei

Telephone No. 86-10-62085690



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT / CN2005 / 000520

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1270615A	18.10.2000	US6596070B1	22.07.2003
		DE19746067A1	22.03.1999
		WO9920695A1	29.04.1999
		EP1025168A1	09.08.2000
		MX2000002576A1	01.10.2000
		KR2001024014A	26.03.2001
		JP2001520296T	30.10.2001
		EP1025168B1	18.12.2002
		TW473521A	21.01.2002
		DE59806758G	30.01.2003
CN1384858A	11.12.2002	DE50003861G	30.10.2003
		DE19951871A1	03.05.2001
		WO0130921A1	03.05.2001
		AU200113887A	08.05.2001
		EP1230310A1	14.08.2002
		KR2002070428A	09.09.2002
		JP2003513140T	08.04.2003
		US6599355B1	29.07.2003
		EP1230310B1	24.09.2003
		DE59711278G	11.03.2004
CN1205022A	13.01.1999	WO9812266A1	26.03.1998
		DE19638708A1	16.04.1998
		AU4621197A	14.04.1998
		CZ9801555A3	16.09.1998
		EP0882099A1	09.12.1998
		BR9706789A	13.04.1999
		JP2000501774T	15.02.2000
		KR99071506A	27.09.1999
		US6132873A	17.01.2000
		MX9803990A1	01.07.1999
CN1229110A	22.09.1999	EP0882099B1	04.02.2004
		DE59907579G	11.12.2003
		EP0933403A2	04.08.1999
		DE19803550A1	05.08.1999
		JP11279433A	12.10.1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / CN2005 / 000520

CN1225658A

11.08.1999

KR99068195A	25.08.1999
MX9901112A1	01.03.2000
US6238471B1	29.05.2001
TW438867A	07.06.2001
EP0933403B1	05.11.2003
DE5970721G	08.05.2003
DE19618566A1	13.11.1997
WO9853012A1	26.11.1998
EP0944677A1	29.09.1999
BR9710755A	14.09.1999
JP2000515928T	28.11.2000
KR2000029486A	25.05.2000
US2001001174A1	17.05.2001
US6284032B2	04.09.2001
US6500251B1	31.12.2002
EP0944677B1	02.04.2003

国际检索报告

国际申请号

PCT / CN2005 / 000520

A. 主题的分类

IPC7: C09C3 / 06, 1 / 00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC7: C09C3 / , C09C1 / , C09D5 / , C09D7 / , C09D11 / , C09D17 /

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNKI, CA

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS, WPI, EPODOC, PAJ: 云母, 颜料, 色移, 干涉, 珠光, 硅, 铁, 钛, mica, pigment, shift+, intenfer+, pear+, silic+, Si, ferr+, Fe, titan+, Ti

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1270615A(默克专利股份有限公司)18.10 月 2000, 全文	1—10
X	CN1384858A(默克专利股份有限公司)11.12 月 2002, 全文	1—10
X	CN1229110A(默克专利股份有限公司)22.9 月 1999, 全文	1—10
X	CN1205022A(默克专利股份有限公司)13.1 月 1999, 全文	1—10
A	CN1225658A(默克专利股份有限公司)11.8 月 1999, 全文	1—10
A	西南师范大学学报, 27 卷, 3 期, 6 月 2002, P368—371, “国内外云母珠光颜料的研究进展” 王显祥等	1—10
P, A	湖南工程学院学报, 14 卷, 2 期, 6 月 2004, P70—73, “云母氧化铁珠光颜料的研究” 李功军等	1—10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

16.6 月 2005 (16.06.2005)

国际检索报告邮寄日期

30.6 月 2005 (30.06.2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

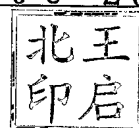
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

王启北

电话号码: (86-10)62085690



国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT / CN2005 / 000520

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1270615A	18.10.2000	US6596070B1	22.07.2003
		DE19746067A1	22.03.1999
		WO9920695A1	29.04.1999
		EP1025168A1	09.08.2000
		MX2000002576A1	01.10.2000
		KR2001024014A	26.03.2001
		JP2001520296T	30.10.2001
		EP1025168B1	18.12.2002
		TW473521A	21.01.2002
		DE59806758G	30.01.2003
CN1384858A	11.12.2002	DE50003861G	30.10.2003
		DE19951871A1	03.05.2001
		WO0130921A1	03.05.2001
		AU200113887A	08.05.2001
		EP1230310A1	14.08.2002
		KR2002070428A	09.09.2002
		JP2003513140T	08.04.2003
		US6599355B1	29.07.2003
		EP1230310B1	24.09.2003
		DE59711278G	11.03.2004
CN1205022A	13.01.1999	WO9812266A1	26.03.1998
		DE19638708A1	16.04.1998
		AU4621197A	14.04.1998
		CZ9801555A3	16.09.1998
		EP0882099A1	09.12.1998
		BR9706789A	13.04.1999
		JP2000501774T	15.02.2000
		KR99071506A	27.09.1999
		US6132873A	17.01.2000
		MX9803990A1	01.07.1999
CN1229110A	22.09.1999	EP0882099B1	04.02.2004
		DE59907579G	11.12.2003
		EP0933403A2	04.08.1999
		DE19803550A1	05.08.1999
		JP11279433A	12.10.1999
		KR99068195A	25.08.1999
		MX9901112A1	01.03.2000
		US6238471B1	29.05.2001
		TW438867A	07.06.2001
		EP0933403B1	05.11.2003

国际检索报告

国际申请号
PCT / CN2005 / 000520

CN1225658A	11.08.1999	DE5970721G	08.05.2003
		DE19618566A1	13.11.1997
		WO9853012A1	26.11.1998
		EP0944677A1	29.09.1999
		BR9710755A	14.09.1999
		JP2000515928T	28.11.2000
		KR2000029486A	25.05.2000
		US2001001174A1	17.05.2001
		US6284032B2	04.09.2001
		US6500251B1	31.12.2002
		EP0944677B1	02.04.2003